

## **JP6172882**

Publication Title:

**METHOD AND COMPOSITION FOR SEPARATING PALLADIUM FROM  
AQUEOUS SOLUTION AND PURIFYING THE SAME**

Abstract:

Abstract not available for JP6172882

Abstract of corresponding document: EP0166151

Novel ortho alkoxy substituted phenyl oxime compounds which are useful for selectively separating and recovering palladium from aqueous compositions and mixtures containing palladium and other metals are disclosed. Also disclosed is a method of separating and purifying palladium which is present in a solution with at least one other platinum group metal by adjusting the pH of the solution to from about 0 to 5, contacting the acidified solution with an ortho alkoxy substituted phenyl oxime compound by means of solvent using solvent extractions techniques, separating the aqueous phase from the organic phase containing substantially all of the palladium in association with the oxime compound, and stripping the palladium from the association with the oxime compounds in the organic phase by extraction with an aqueous ammonia solution. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172882

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 2 B 11/00

B 0 1 D 11/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 6525-4D

C 2 2 B 11/04

審査請求 有 発明の数3(全15頁)

(21)出願番号 特願平5-202295  
(62)分割の表示 特願昭60-135837の分割  
(22)出願日 昭和60年(1985)6月21日

(31)優先権主張番号 624068  
(32)優先日 1984年6月25日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 626956  
(32)優先日 1984年7月2日  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591068908  
アライド・コーポレーション  
ALLIED CORPORATION  
アメリカ合衆国ニュージャージー州モリス・カウンティ、モリス・タウンシップ、コロンビア・ロード・アンド・パーク・アベニュー(番地なし)  
(72)発明者 マイケル・パン・デル・バイ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州14227、チークトワガ、ジョアン・レイン 32  
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三(外3名)

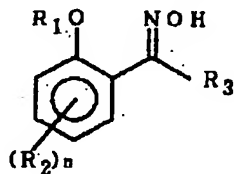
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶液からパラジウムを分離・精製するための方法及び組成物

(57)【要約】

【目的】 パラジウムを他の金属とともに含む水溶液からパラジウムを分離・精製すること。

【構成】 Pd含有水溶液をpH調整し、同溶液を【化1】



を有するオルトアルコキシ置換フェニルオキシム化合物と接触させ、Pdを分離する。上記式中R<sub>1</sub>はアルキル(C<sub>1</sub>-)、シクロアルキル(C<sub>3</sub>-)、アルアルキル(C<sub>1-10</sub>-)であり、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル、アリール、アルカリールなどが使用できる。nは1~4の整数である。

【効果】 Pdの選択性が向上し、効果的に分離できる。

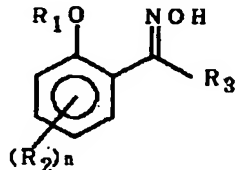
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液中に少なくとも1種の他の金属と共に存在するパラジウムを分離および精製する方法であって、

(a) 必要により上記溶液のpHを5以下に調整し；

(b) 上記の酸性溶液を次式

【化1】



(式中nは1~4の整数であり；R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~のアルキル基、C<sub>3</sub>~のシクロアルキル基またはC<sub>1</sub>~のアルアルキル基であり；そしてR<sub>2</sub>はニトロ基、ハロゲン原子、または置換されたもしくは置換されていないアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基もしくはアルカリール基であり、その際許容できる置換基はアルキル基、アリール基、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はシクロアルキル基であり；そしてR<sub>3</sub>は置換されていないかまたは上記の許容できる置換基1種もしくは2種以上で置換されたアルキル基、アリール基、アルカリール基、またはアルアルキル基であり、ただしR<sub>3</sub>は12ないし25個の炭素原子を含み、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は合わせて15ないし30個の炭素原子を含む)のオキシム化合物1種もしくは2種以上、もしくは適宜な有機溶剤に上記化合物の1種もしくは2種以上を溶解してなる組成物と接触させ；そして

(c) 上記酸性水溶液との接触状態から、該溶液中に本来存在していたパラジウムのすべてもしくはその一部および上記オキシム化合物を含む有機相を分離する工程を含む方法。

【請求項2】 オキシム化合物が、nが1または2であり；R<sub>1</sub>が1~6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり；そしてR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が同一かまたは異なり、置換されていないアルキル基、アルアルキル基、アリール基またはアルカリール基であり、ただし置換基R<sub>2</sub>はオキシイミノ基に対しメタ位および/またはパラ位において置換しており、さらにR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は合わせて15~30個の炭素原子を含むものである請求項1に記載の方法。

【請求項3】 白金族金属を含有する酸性化された溶液を、適宜な溶剤に溶解したオキシム化合物1種または2種以上の溶液と接触させ；そしてさらに、工程(c)で分離した有機相からアンモニウム水溶液によりパラジウムをストリッピングすることによる、請求項1に記載の方法。

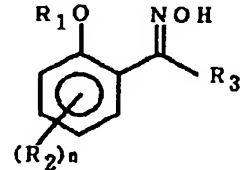
【請求項4】 白金族金属を含有する溶液中に存在する

パラジウムを分離および精製する方法であって、

(a) 白金族金属を含有する溶液を必要により酸性化して0.5~5のpHとなし；

(b) 溶剤抽出法により上記の酸性溶液を次式

【化2】



10

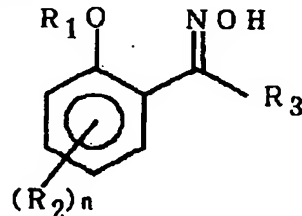
(式中nは1~4の整数であり；R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~のアルキル基、C<sub>3</sub>~のシクロアルキル基またはC<sub>1</sub>~のアルアルキル基であり；R<sub>2</sub>はニトロ基、ハロゲン原子、または置換されたもしくは置換されていないアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基またはアルカリール基であり、その際許容できる置換基はアルキル基、アリール基、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はシクロアルキル基であり；そしてR<sub>3</sub>は置換されていないかまたは上記の許容できる置換基1種もしくは2種以上で置換されたアルキル基、アリール基、アルカリール基もしくはアルアルキル基であり、ただしR<sub>3</sub>は12ないし25個の炭素原子を含み、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は合わせて15ないし30個の炭素原子を含む)のオキシム化合物または適宜な溶剤に上記化合物の1種もしくは2種以上を溶解してなる組成物と接触させ；

(c) 上記酸性溶液との接触状態から、該溶液中に本来存在していたパラジウムのすべてもしくはその一部および上記オキシム化合物を含む有機相を分離し；そして

(d) パラジウムを上記有機相からアンモニア水溶液で抽出する工程を含む方法。

【請求項5】 有効量の次式

【化3】



40

(式中nは1~4の整数であり；R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~のアルキル基、C<sub>3</sub>~のシクロアルキル基またはC<sub>1</sub>~のアルアルキル基であり；R<sub>2</sub>はニトロ基、ハロゲン原子、または置換されたもしくは置換されていないアルキル基、アリールオキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルアルキル基もしくはアルカリール基であり、その際許容できる置換基はアルキル基、アリール基、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はシクロアルキル基であり；そしてR<sub>3</sub>

50

は置換されていないかまたは上記の許容できる置換基1種もしくは2種以上で置換されたアルキル基、アリール基、アルカリール基、またはアルアルキル基であり、ただしR<sub>1</sub>は12ないし25個の炭素原子を含み、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は合わせて15ないし30個の炭素原子を有する)のオキシム化合物1種または2種以上からなる、溶液中に他の少なくとも1種の白金族金属と共に存在するパラジウムを分離および精製するための組成物。

【請求項6】 組成物中のオキシム化合物の量が組成物の少なくとも2重量%である、請求項5に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は水溶液中に少なくとも1種の他の金属と共に存在するパラジウムを分離及び精製する方法及び同方法に使用する組成物に関する発明である。より詳細には本発明はパラジウムおよび他の金属イオン、たとえばアルミニウム、ニッケル、鉄、銅、他の白金族金属であるロジウム、ルテニウム、白金などを含有する水性組成物および混合物からパラジウムを選択的に分離および採取する方法及びこれに使用する新規なオルトアルコキシ置換フェニルオキシム化合物組成物に関する。

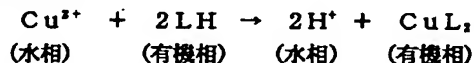
【0002】白金族金属、たとえばパラジウムおよび白金の採取および精製は商業上重要な処理である。たとえばこの種の処理は白金族金属の鉱床の採取に際して得られる溶液からパラジウムを採取する際に有用である。これらの溶液には一般にパラジウムのほかにルテニウム、ロジウム、イリジウムおよび白金、ならびに少量の卑金属、たとえば鉄およびニッケルが含有される。この種の処理はパラジウムを使用済み触媒材料、たとえば自動車の接触バーバイザー (converter) からパラジウムを回収する際にも有用である。

【0003】パラジウム金属有価物を採取するために数種の抽出法が開発された。金属有価物を採取するための溶剤抽出法は他の採取法よりも優れた特定の十分に認識された利点を持ち、この種の溶剤抽出法は用途の数および種類が増加している。パラジウムを採取するための効果的な溶剤抽出法の基本は、パラジウム、他の白金族金属および他の金属を含む水溶液からパラジウムを選択的に抽出する、水と不混和性の組成物 (パラジウムに選択的に結合する化合物と適宜な溶剤の組合せ) を確認することである。溶剤抽出法により効果的に金属パラジウムを採取するための他の要件は、抽出溶剤により抽出されたパラジウム金属有価物をこれから他の適切な水相を用いて採取しうる特性をもつ抽出用組成物である。

【0004】先行技術によるこの種の溶剤抽出法の例は米国特許第3,967,956号および英国特許第20,136,443号各明細書に記載されたものである。これらの特許の方法においては、パラジウムはパラジウムおよび他の白金族金属の混合物から、オルトヒドロキシオキシム化合物、たとえばアルキル置換されたオ

ルトヒドロキシフェニルオキシム化合物を含有する抽出用組成物の使用により採取される。抽出された金属パラジウムはこれを強酸水溶液と接触させることにより抽出溶剤と分離される。この採取処理はpH依存性であるため、この方法は一般にある種の金属を抽出溶剤から採取するためには有用な処理である。オルトヒドロキシフェニルオキシム化合物に関してはこの抽出法はフェノール性水素のイオン化性に依存し、Cu<sup>++</sup>系の場合下記の平衡式に従うと考えられる。ここで“LH”はイオン化していないオキシムである。

【0005】

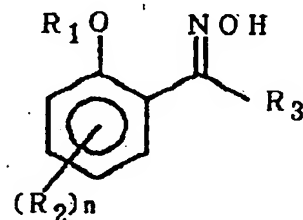


恐らくPd<sup>++</sup>系もオルトヒドロキシフェニルオキシム化合物で抽出する場合同様な様式で作用すると思われる。この場合、パラジウム金属有価物が水と混和しない有機抽出溶剤中へ中性の化合物種PdL<sub>2</sub>として抽出され、一方LHはイオン化して水相の酸性度が高まる。平衡を移行させることによりオキシムがプロトン化してパラジウムをPd<sup>++</sup>として極性水相中へ放出するので、強酸で処理することによる採取は有効である。

【0006】本発明によれば、パラジウムをパラジウムおよび他の金属の水溶液から抽出する際に有用な小グループのオルトアルコキシ置換フェニルオキシム化合物が提供される。さらに、パラジウム、および他の金属たとえば白金、アルミニウム、ルテニウム、ロジウム、鉄、銅、ニッケルなどを含有する水溶液からパラジウムを選択的に分離および採取する新規な方法が提供される。本発明の化合物は次式のものである。

【0007】

【化4】



式中nは1~4の整数であり；R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~、のアルキル基、C<sub>6</sub>~、のシクロアルキル基またはC<sub>6</sub>~、のアルアルキル基である。

【0008】R<sub>2</sub>はニトロ基、ハロゲン原子、または置換されたもしくは置換されていないアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基もしくはアルカリール基であり、その際許容できる置換基はアルキル基、アリール基、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はシクロアルキル基である。

【0009】R<sub>3</sub>は置換されていないかまたは上記の許容できる置換基1種もしくは2種以上で置換されたアル

キル基、アリール基、アルカリール基またはアルアルキル基であり、ただし $R_1$ は12ないし25個の炭素原子を有し、 $R_2$ と $R_3$ は合わせて15ないし30個の炭素原子を含む。

【0010】本発明方法は、

(a) バラジウムおよび少なくとも1種の他の金属からなる溶液のpHを必要に応じて5以下に調整し；

(b) 工程(a)の酸性溶液を前記式のおキシム化合物1種または2種以上と接触させ；

(c) 上記酸性水溶液との接触状態から、該溶液中に本来存在していたバラジウムのすべてもしくはその一部および上記おキシム化合物を含む有機相を分離し；そして

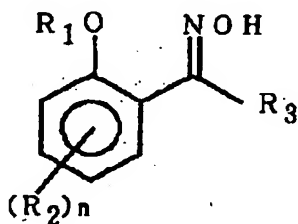
(d) バラジウムを上記有機相からアンモニア水溶液中で抽出する工程からなる。

【0011】本発明の新規な抽出剤および方法によれば、これまで金属バラジウムの抽出に用いられていたヒドロキシ置換フェニルおキシム化合物がもつ多数の欠点が除かれる。たとえば本発明の新規化合物のうちあるものはバラジウムおよび他の金属（銅を含む）の水溶液からバラジウムを選択的に抽出することができる。さらに本発明の新規化合物のうち他のものは、イオン交換カラムを用いる必要なしにバラジウムを選択的に抽出することができる。また本発明方法においては、アンモニア水で処理するだけでバラジウムを有機相から採取することができ、強酸を必要としない。

【0012】本発明化合物は次式のものである。

【0013】

【化5】



上記式中 $n$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は前記のものである。

【0014】下記の化合物は上記一般式の範囲内の化合物の例であり、これらはすべて単に後記の処理に用いる適宜な反応体を選ぶことにより好都合に製造できる。

【0015】(2-メトキシ-5-メチル)フェニルノニルケトオキシム

(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム

2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-5-ヘプタデシルベンズアルドオキシム

2-メトキシ-5-ノニル-4'-メチルベンゾフェノンオキシム

(2-メトキシ-5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル))フェニルヘキシルケトオキシム

(2-エトキシ)フェニルペンタデシルケトオキシム

2-メトキシ-4-フェニルベンゾフェノンオキシム

(2-メトキシ-4-クロル-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム

2-メトキシ-3, 5-ジノニルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-3, 5-ジノニルアセトフェノンオキシム

2-メトキシ-5-ノニル-4'-クロルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-5-( $t$ -ブチル)-3'-ヘキシルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノンオキシム

(2-メトキシ-5-ニトロ)フェニル-2'-ナフチルケトオキシム

2-エトキシ-5-ノニルベンズアルドオキシム

(2-メトキシ-4-メチル)フェニル-4'-フルオルフェニルケトオキシム

(2-メトキシ-4-メチル)フェニルベンジルケトオキシム

2-メトキシ-4'-フェニルベンゾフェノンオキシム

2, 4-ジメトキシ-4'-メチルベンゾフェノンオキシム

(2-エトキシ-4-フェノキシ)フェニルプロピルケトオキシム

適切な基 $R_1$ の例はアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ブチル基、オクチル基、ノニル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基など；アルアルキル基、たとえばベンジルなど；およびシクロアルキル基、たとえばシクロペンチル、シクロヘキシルなどである。

【0016】有用な置換基 $R_2$ の例は水素原子、および上記の置換基 $R_1$ の例である。有用な置換基 $R_3$ の例はメトキシ基、ニトロ基、フェノキシ基、塩素原子、フッ素原子、水素原子、および上記の置換基 $R_1$ である。これらの基 $R_2$ および $R_3$ は置換されていなくてもよく、抽出およびストリッピング処理に対して不活性な置換基1個または2個以上により置換されていてもよい。この種の許容できる置換基の例はアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、シクロアルキル基、ニトロ基、アルコキシ基、シリールオキシ基などである。

【0017】好ましいものは、 $n$ が1または2であり、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ が上記のものであり、ただし $R_2$ がフェニル環の4位および/または5位において置換した前記一般式の化合物である。

【0018】特に好ましいものは、 $n$ が1または2であり； $R_1$ が1〜約6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり；そして $R_2$ および $R_3$ が同一かまたは異なり、置換されていないアルキル基、アルアルキル基、アリール基またはアルカリール基であり、ただし置換基 $R$

、がフェニル環の4位および5位において置換し、さらにR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が合計約15〜約30個の炭素原子を含む前記一般式の化合物である。これらの特に好ましいもののうち最も好ましい化合物はnが1であり；R<sub>1</sub>が1〜約3個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり；R<sub>2</sub>が1〜約12個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり；ただし基R<sub>2</sub>はフェニル環の4位において置換し；そしてR<sub>3</sub>が約12〜約25個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、およびフェニル基である

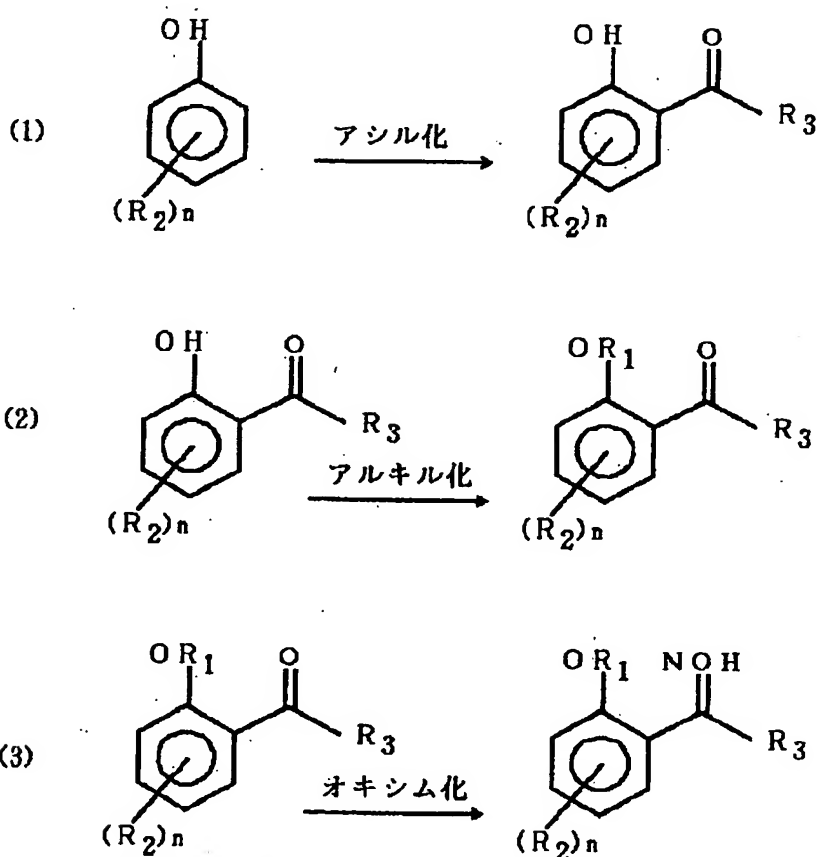
前記一般式の化合物である。

【0019】特に有効な化合物は、R<sub>1</sub>がメチル基であり、R<sub>2</sub>が1〜約9個の炭素原子を有する直鎖アルキル\*

10 【0021】

【化6】

### 反応図式A



これらの式中n、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は前記のものである。

【0022】この方法の第1工程においては、置換フェノールをアシル化してオルト置換したアシル基を含む対応するフェノール類を得る。アシル化反応は通常のアシル化法を用いて行うことができる。置換フェノールのアシル化は幾つかの方法で行うことができる。塩化アルミニウムにより触媒されるフェノール類とベンゾトリクロリドの縮合を利用する一方法はM. S. ニューマンおよびA. G. ピンカスにより記述されている（ジャーナル

\*基であり；そしてR<sub>3</sub>がフェニル基、または約12〜約25個の炭素原子を有する直鎖アルキル基である前記式のものである。特に有効な化合物の例は、2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシムおよび（2-メトキシ-5-メチル）フェニルペンタデシルケトオキシムである。

【0020】本発明化合物は各種の方法により好都合に製造できる。本発明化合物を製造するための好ましい一方法は下記の反応図式Aにより例示される。

・オブ・オーガニック・ケミストリー、1954、19、985-1002）。アシル化工程に使用できる他の方法はN. P. ブーホイ（Buu-Hoi）およびJ. シーイレズ（Seailles）により記述されるように（ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー、1955年、20、606）、三フッ化ホウ素を触媒として用いるフェノール類とカルボン酸の縮合である。反応混合物は75〜約150℃という一般的な反応温度で一般に流体であるので、このアシル化反応は溶剤なしに行うことができる。あるいは中性不活性溶剤、た

たとえばトリクロルエチレンまたは四塩化炭素を溶剤として用いることができる。

【0023】一般に三フッ化ホウ素を触媒として用いる場合、気体状の三フッ化ホウ素を大気圧で反応混合物の表面下に吹込む。相当する他の方法、たとえばオートクレーブの使用などは当業者に明らかである。モノアシル化を保証するためにフェノールまたは置換フェノールを過剰に（1.2～1.6モル当量）存在させると、アシル化生成物が良好な収率で得られる。また、好ましくはオルトアシル化を保証するためにパラ置換フェノールが

用いられる。パラアシル化によれば2価パラジウムと錯体を形成せず、一般に使用条件下でより安定性の低い物質が得られる。

【0024】出発フェノール類からの生成物（アシル化フェノール）の分離は通常はフェノール類の置換基およびアシル基、ならびに当業者に既知の他の因子に依存し、従って既知の科学的原理を採用してその都度決定しなければならない。たとえばp-クレゾールを置換フェノールとして用い、アシル基が長い炭化水素鎖を含む場合、生成物は反応混合物をメタノールに注入することにより出発物質から分離できる。p-クレゾールはメタノールに可溶性であり、一方目的生成物は不溶性なのである。

【0025】アシル化に必要な温度は使用する触媒および当業者に既知の他の因子に大幅に依存する。たとえば三フッ化ホウ素を触媒として用いる場合、反応が大気圧で行われる際には気体状三フッ化ホウ素が沸騰して反応フラスコ外へ出る状態に温度が達するまでは反応速度は温度の上昇と共に上昇する。従ってこの条件下でアシル化を行うためには約120～約130℃の温度が最適であると思われる。

【0026】この方法の第2工程においては、フェノール基を適宜なアルキル化剤、たとえばハロゲン化アルキルまたは硫酸ジメチルでアルキル化する。フェノール基のアルキル化には多数の方法を用いることができる。ある種のフェノール類にはアルキルアリアルエーテルの合成に一般的な処理法が採用される。たとえばエタノール性NaOHおよびアルキル化剤（たとえば硫酸ジメチル）、あるいはヨウ化アルキルを含有するアセトン中の炭酸カリウム、などのアルキル化剤を使用できる。これらの処理法はG. N. プイアス (Vyas) およびN. M. シャーによる文献オルガ. シンセシス・コレ. (Org. Synthesis Coll.), 4巻, 836 (1963) に例示されている。

【0027】フェノールの相移行 (phase transfer) 触媒によるアルキル化を伴う他のアルキル化法も採用できる。この処理法では適切な塩基（たとえばNaOH）および相移行触媒（たとえば臭化テトランブチルアンモニウム）を含有する水相を、溶存フェノールおよびアルキル化剤（たとえばヨウ化メチル）を

含有する水不混和性有機溶剤と接触させる。

【0028】相移行反応の場合、用いる塩基、相移行触媒、有機溶剤およびアルキル化剤の選択にはかなりの柔軟性がある。塩基はアルカリ金属の水酸化物または炭酸塩、すなわちアシル化フェノールをイオン化するのに十分なアルカリ性である塩基であればよい。塩基はフェノール類に対し少なくとも化学量論的量で用いられる。相移行触媒は通常はハロゲン化または水酸化第四アルキルアンモニウムであり、化学量論的量よりも少量用いられる（たとえば0.01～0.1当量）。相移行触媒の重要な特色は、これが水酸化物を対向イオンとして有機溶剤中における実質的な溶解性をもつことである。あるいはクラウンエーテル (crown ether) 類を触媒として用いることもできるが、これらは一般により高価である。

【0029】有機溶剤は水と不混和性でありかつアシル化フェノールを容易に溶解するものでなければならぬ。適切な溶剤は塩素化されたメタンおよびエタン、ならびに芳香族炭化水素系溶剤、たとえばトルエンおよびベンゼンである。

【0030】相移行条件下でのアルキル化は一般に約0～約40℃の温度で行われる。上限温度は水相または有機相の沸点（いずれか低い方）によって限定される。

【0031】最後にこの方法の第3工程においては、上記化合物のカルボニル部分が通常のおキシム化剤、たとえばヒドロキシルアミンでオキシム化される。カルボニル化合物のオキシム化は、上記化合物をアルコール系溶剤（たとえばエタノールまたはメタノール）中で還流下に2～3時間、ヒドロキシルアミンにより処理することによって行うことができる。文献による一般的なオキシム化法はA. ラッハマンによりオルガ. シンセシス・コレ. 2巻, 70 (1943) に記述されたものである。

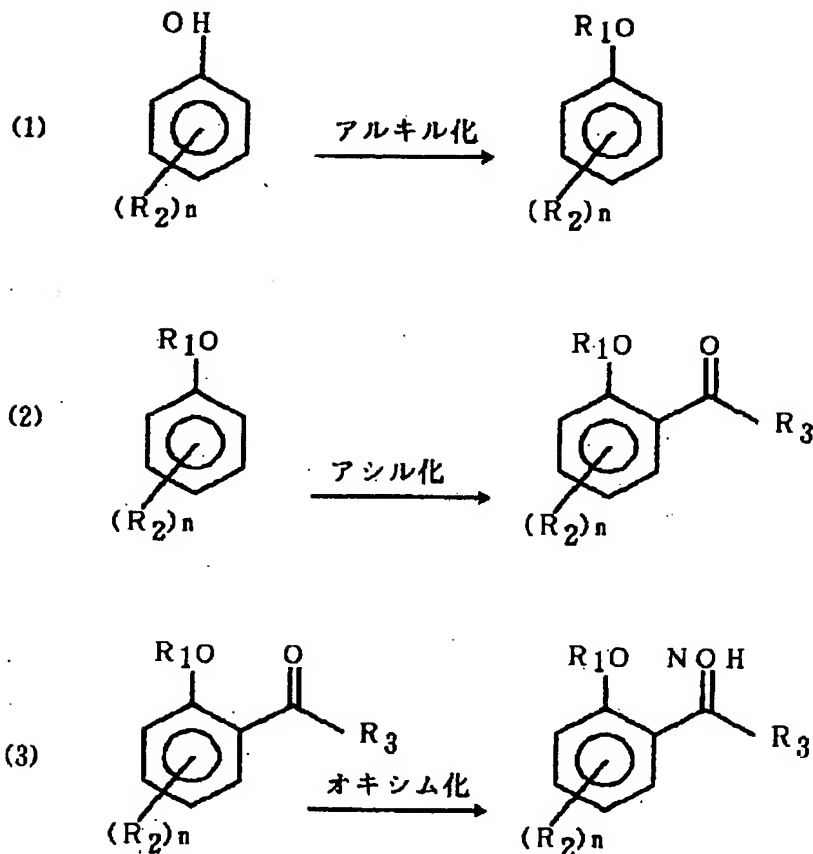
【0032】アリアルアルキルケトンのおキシム化に関しては、好ましくはわずかに過剰（1.05～1.15当量）のヒドロキシルアミン塩（塩酸塩または硫酸塩）を、水溶液状の、または水-アルコール系補助溶剤中の水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムで中和する。比較的低い水分の補助溶剤を用いる場合中和副生物（たとえば塩化ナトリウム）が可溶性でなく、所望によりこれを濾過することができる。次いでアルコールに溶解したケトンを追加する。反応混合物を1～2時間還流し、その間に均質性を維持するために追加量のアルコールを追加することができる。反応混合物の冷却に際して生成物であるオキシムは固体または油として分離することが多い。さもないと揮発性のアルコール系溶剤を除去し、残渣を水洗して固体状または液体状のオキシムを得ることもできる。

【0033】あるいは本発明化合物は反応図式Aの処理法の変法により製造することもできる。この変法を反応図式Bに示す。

【0034】

\* \* 【化7】

## 反応図式B



反応図式Bにおいては、反応図式Aの工程(1)および(2)が逆転している。すなわち図式Bの工程(1)では適宜なフェノール化合物を図式Aの工程(2)の場合と同様にアルキル化して置換されたアルコキシベンゼンとなし、図式Bの工程(2)ではこの置換ベンゼンを図式Aの工程(1)の場合と同様にアシル化して中間体ケトンとなし、これを反応図式Aの工程(3)に従ってオキシム化することができる。

【0035】実際には、ある場合には図式Bは図式Aよりも望ましくない。これはアシル化触媒、たとえば三フッ化ホウ素および三臭化ホウ素の存在下でアルコキシベンゼンまたはアリールオキシベンゼンが脱アルキル化されてフェノール類となる反応がアシル化処理中に起こる可能性があるからである。たとえばJ. F. W. マコーミーおよびD. E. ウェスト、オルガ. シンセシス・コレ.、5巻、412(1973)を参照されたい。従って2回目のアルキル化処理が必要となるであろう。

【0036】反応図式AおよびBの反応において反応体として用いられるフェノール類およびカルボン酸あるいはそれらに相当するものは既知の化合物であり、これら

は市販されているか、あるいは当業者に既知の一般的製法により製造できる。従ってこれらの反応体の製法はここでは詳述しない。

【0037】反応図式AおよびBは目的化合物を適切な収率で製造するのに十分な期間行われる。反応時間は反応温度；反応体の濃度および選択；反応溶剤の選択および濃度、ならびに当業者に既知の他の因子により著しく影響される。一般に反応時間は約数分から24時間またはそれ以上である。大部分の場合、好ましい反応条件を用いると反応時間は約1～約3時間であることが認められるであろう。

【0038】反応図式AおよびBの方法はバッチ式、半連続式または連続式で行うことができる。反応体および試薬をまず反応帯域にバッチ式で導入し、あるいは処理の途中で反応帯域に連続的または間欠的に導入することができる。反応の途中で間欠的または連続的に導入される反応体を導入し、および/またはその量を調節する手段を、特に反応溶剤、反応体および試薬の所期のモル比を維持するために本方法に採用することが好都合である。反応は単一反応帯域で、または複数の反応帯域(連



続した、または並置した)で行うか、あるいは長い管状帯域または一連のこの種の帯域で間欠的にまたは連続的に行うことができる。用いる構造材料は反応中に反応体に対し不活性であり、かつ装置の加工は反応温度および圧力に耐えうるものでなければならない。

【0039】反応帯域は過度の温度変化を制御し、あるいは反応温度が“急騰する”可能性を防ぐために内部および/または外部熱交換器を1個または2個以上備えていてもよい。本方法の好ましい実施態様においては、反応混合物を混合する程度を変えるために攪拌手段を用いてもよい。振動、振とう、攪拌、回転、オシレーション、超音波振動などによる混合はすべて、考慮される種類の攪拌手段である。この種の手段は当業者にとっては利用可能であり、周知である。

【0040】本発明化合物はパラジウムならびに他の金属、たとえば銅、白金、ロジウム、マンガン、イリジウム、亜鉛、ルテニウム、鉄、ニッケル、コバルト、鉛およびアルミニウムを含有する水溶液からパラジウムを選択的に抽出するために有用である。本発明の新規化合物を使用する方法には4工程が含まれる。本発明の第1工程においては、パラジウムおよび少なくとも1種の他の金属を含む水溶液のpHを約5以下に調整する。もちろん溶液のpHがすでにこの範囲内にある場合、調整の必要はない。水溶液の供給源は決定的ではなく、広範に変えられる。たとえばこの種の溶液は白金族金属の鉱床の採取に際して得られ、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、アルミニウム、コバルト、鉛、鉄、銅、ニッケルなどの金属を含む可能性がある。この溶液は使用済みのパラジウム含有触媒材料からパラジウムを採取する過程でも得られる。通常はこれらの溶液は、パラジウムが通常は不活性担体材料(たとえばシリカまたはアルミナ)と会合しているパラジウム含有触媒材料を酸で消化することにより直接に得られる。酸による消化であるため、特別なpH調整工程は必要ない。この種の溶液はパラジウムが他の材料と結合して(たとえば合金中で)、あるいは母材部品においてこの種の金属と単に会合して存在する材料を酸で消化することによっても得られる。この場合も消化工程で得られる溶液のpHは通常は前記の範囲に含まれるので、さらにpHを調整する必要はない。

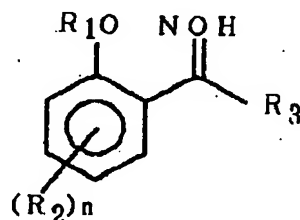
【0041】水溶液のpH調整は、pHの上昇および低下のいずれを希望するかに応じてこれに酸性物質または塩基性物質を通常は水溶液の形で添加することにより行うことが好ましい。用いる酸性物質または塩基性物質の種類は決定的なものではなく、広範に変えることができる。通常、用いられる物質の種類は並通は溶液の最初のpH、および目的とする最終pHに依存するであろう。本発明の実施に際し使用される酸性物質および塩基性物質ならびに好ましいものの例は、強い鉱酸たとえば塩酸、硫酸など、ならびに強い無機塩基、たとえばアルカ

リ金属水酸化物、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムである。上記水溶液のpH調整のために特に好ましい物質は塩酸および水酸化ナトリウムである。

【0042】上記水溶液のpHは約5以下に調整される。本発明の好ましい実施態様においてはpHを約-0.5~約5に調整し、本発明の特に好ましい実施態様においては約0~約3に調整する。これらの特に好ましい実施態様のうち最も好ましいものは、水溶液のpHを約0~約1に調整する本発明の実施態様である。

【0043】本発明の第2工程においては、溶液を前記式の化合物、すなわち

【化8】



1種もしくは2種以上、または適宜な有機溶剤に溶解した上記化合物1種もしくは2種以上からなる組成物と接触させる。

【0044】下記の化合物は上記一般式の範囲内の化合物の具体例であり、これらは本発明方法に使用でき、これらはすべて単に下記の処理法に用いる適宜な反応体を選択することによって好都合に製造することができる。

【0045】(2-メトキシ-5-メチル)フェニルニコチン

(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム

2-メトキシ-5-ニルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-5-ヘプタデシルベンズアルドオキシム

2-メトキシ-5-ニル-4'-メチルベンゾフェノンオキシム

[(2-メトキシ-5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)]フェニルヘキシルケトオキシム

(2-エトキシ)フェニルペンタデシルケトオキシム

2-メトキシ-4-フェニルベンゾフェノンオキシム

(2-メトキシ-4-クロル-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム

2-メトキシ-3, 5-ジニルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-3, 5-ジニルアセトフェノンオキシム

2-メトキシ-5-ニル-4'-クロルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-5-( $t$ -ブチル)-3'-ヘキシルベンゾフェノンオキシム

2-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノンオキシム

(2-メトキシ-5-ニトロ)フェニル-2'-ナフチルケトオキシム

2-エトキシ-5-ノニルベンズアルドオキシム

(2-メトキシ-4-メチル)-4'-フルオルベンゾフェノンオキシム

(2-メトキシ-4-メチル)フェニルベンジルケトオキシム

2-メトキシ-4'-フェニルベンゾフェノンオキシム

2,4-ジメトキシ-4'-メチルベンゾフェノンオキシム

(2-エトキシ-4-フェノキシ)フェニルプロピルケトオキシム

適切な基R<sub>1</sub>の具体例はアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基およびヘプチル基；シクロアルキル基、たとえばシクロプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロブチル基など；アルアルキル基、たとえばベンジル基、フェネチル基、フェネブチル基などである。

【0046】有用な置換基R<sub>2</sub>の具体例はメトキシ基、フェノキシ基、エトキシ基、塩素原子、フッ素原子、水素原子、フェニル基および上記置換基R<sub>1</sub>である。置換基R<sub>2</sub>の例は水素原子および上記置換基R<sub>1</sub>の例である。これらの基R<sub>2</sub>およびR<sub>1</sub>は置換されていなくてもよく、または処理条件に対し不活性な置換基1個または2個以上で置換されていてもよい。これらの許容できる置換基の具体例はアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキル基などである。

【0047】本発明方法に用いられる好ましい化合物は、nが1または2であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が上記のものであり、ただしR<sub>3</sub>がフェニル環の4位および/または5位に置換している前記一般式の化合物である。本発明方法に使用するために特に好ましい化合物はnが1または2であり；R<sub>1</sub>が1~約6個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり；そしてR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が同一かまたは異なり、置換されていないアルキル基、アルアルキル基、アリール基またはアルカリール基であり、ただし置換基R<sub>2</sub>がフェニル環の4位および/または5位に置換しており、さらにR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が合わせて約15~約30個の炭素原子を有する前記一般式の化合物である。

【0048】本発明方法に使用するために特に好ましい化合物のうち最も好ましいものは、nが1であり；R<sub>1</sub>が1~3個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり；R<sub>2</sub>がフェニル環の4位または5位に置換した、1~約12個の炭素原子、最も好ましくは約9個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり；そしてR<sub>3</sub>が約12~約25個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、およびアリール基（最も好ましくはフェニル基）である前記式の化

合物である。

【0049】本発明方法に使用するために特に有効な化合物は、R<sub>1</sub>がメチル基であり、R<sub>2</sub>が約9個の炭素原子を有する直鎖アルキル基であり、R<sub>3</sub>がフェニル基である化合物；ならびにR<sub>1</sub>、およびR<sub>2</sub>がメチル基であり、R<sub>3</sub>が約12~約25個の炭素原子を有する直鎖アルキル基である化合物である。これらの化合物のうち(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシムおよび2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシムが卓越した効力を示すことが認められた。

【0050】オキシム化合物は操作温度で液状である場合はそのまま使用でき、あるいは適宜な溶剤に溶解することができる。ここで用いられる“適宜な溶剤”は、実質的に水と不混和性であり、操作圧力において処理に用いられる最高温度よりも高い沸点をもち、処理条件下で不活性であり、かつ溶液の総重量に対して少なくとも約2%のオキシム化合物またはこの種の化合物の混合物を溶解しうる溶剤のいずれであってもよい。有用な溶剤の具体例は芳香族、脂肪族および脂環式炭化水素、たとえばトルエン、シクロヘキサン、キシレン、塩素化炭化水素、クロシンたとえばエスカイド(Escaid、登録商標)系列のもの(エキソンにより市販)、または高沸点物質(脂肪族および芳香族)の市販用ブレンド、たとえばフィッシャーブランドK-10またはシェルソルベント460である。好ましい溶剤はクロシンである。

【0051】本発明の好ましい実施態様においては、パラジウムおよび他の金属を含有する水溶液を適宜な溶剤に溶解したオキシム1種または2種以上の溶液と接触させる。一般にこの溶液中のオキシム化合物の濃度は溶液の少なくとも約2重量%である。本発明の好ましい実施態様においては上記溶液中のオキシム化合物の濃度は溶液の約2~約50重量%であり、特に好ましい実施態様においては溶液の約5~約25重量%である。本発明のこれらの特に好ましい実施態様のうち最も好ましいものはオキシム化合物の濃度が溶液の約10~約20重量%である実施態様である。

【0052】本発明方法の第3工程においては、オキシム化合物、有機溶剤およびパラジウムからなる有機相を、残りの金属を含有する水相から分離する。本発明の好ましい実施態様においては常法により水相と有機相の不混和性を利用して相を分離する。たとえばオキシム化合物およびこれを含有する有機溶剤は水相に不混和性であるので、一般の不混和性相分離法を用いてこれらの有機相と水相を分離することができる。

【0053】本発明方法の第4工程においては、有機相をアンモニア水で抽出する。本発明の好ましい実施態様においてはアンモニア水は少なくとも約1Nアンモニアであり、特に好ましい実施態様においては約1~10Nアンモニアである。これらの特に好ましい実施態様のうち最も好ましいものは、アンモニア水が約3~約6Nア

ンモニアである実施態様である。パラジウムの回収に関してアンモニア水はパラジウムを不溶性のPd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>として容易に単離する方法を提供するので、独特の利点を与える。たとえば塩酸をパラジウム負荷したアンモニア水に添加すると、パラジウムが水不溶性の塩Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>として沈殿する。この塩の単離はパラジウム採取のための多くの一般的方法に共通であり、この塩を純粋の金属パラジウムに変えるための処理法は周知である。

【0054】操作温度は決定的ではなく、広範に変えられる。一般に操作温度は用いるオキシム化合物および溶剤の沸点よりも低くなければならない。本発明の好ましい実施態様においては、本方法は約10～約150℃の温度で、特に好ましい実施態様においては約20～約100℃の温度で行われる。これらの特に好ましい実施態様のうち最も好ましいものは、操作温度が約50～約80℃である実施態様である。

【0055】操作圧力も決定的ではなく、広範に変えられる。本方法は過圧、大気圧および減圧で行うことができる。便宜上、本方法は自然圧(autogeneous pressure)で行われる。

【0056】本方法はバッチ式、半連続式または連続式で行なわれる。本発明はそれ自体単一の多段向流抽出アセンブリー中で行うことができ、従って本発明のさらに他の特色には、白金族金属、ロジウム、白金、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、パラジウムのうち1種もしくは2種以上、および前記の卑金属の水溶液からパラジウムを分離するために向流抽出アセンブリーを使用することが含まれる。

【0057】本発明をより詳細に説明するために下記の特定の実施例を示す。

#### 【0058】実施例1

##### 1. (2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシムの製造

p-クレゾール54g(0.5モル)およびバルミチン酸64.5g(0.25モル)の混合物を85～90℃に3時間加熱し、その間定常流のBF<sub>3</sub>を添加した。混合物をさらに1時間、130℃に加熱した。冷却後に反応混合物を攪拌下に氷水に注入した。生成物を濾取し、次いで沸騰メタノール200mlで処理して、同伴されたp-クレゾールを溶解した。このスラリーを濾過し、固体を冷メタノールで洗浄し、乾燥させて(2-ヒドロキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトンを8.4%の収率で得た。融点54～55℃。

【0059】

IR(ヌジオール): 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O);

NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 6.8-7.5 (3H), 2.95 (t, 2H), 2.2 (s, 3H), 1.2 (31H).

上記のヒドロキシフェニルケトン50g(0.15モ

ル)およびヨードメタン42.6g(0.30モル)を塩化メチレン100mlに溶解した。この溶液を、水100ml中の水酸化カリウム42g(0.75モル)および臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム4.7g(0.015モル)の溶液と共に40℃で急速に攪拌した。反応時間は5時間であった。反応混合物の冷却後、相が分離した。水層を塩化メチレン50mlで抽出し、次いでこれを最初の塩化メチレン層に添加した。有機層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、真空下に濃縮して油を得た。この油を石油エーテル中に入れ、濾過して残存アンモニウム塩を除去した。濾液を再び真空下に濃縮して淡黄色の油を得た。これは(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトンと同定された。収率は91%であった。

【0060】

IR(薄膜): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O);

NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 6.8-7.1 (3H), 3.8 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.75 (t, 2H), 2.2 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.2 (31H).

上記(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトンを下記により対応するケトオキシムに変換した。メタノール50ml中の塩酸ヒドロキシルアミン1.94g(0.028モル)の溶液を窒素雰囲気下で水酸化カリウム1.57gの添加により中和した。1時間攪拌したのちスラリーを濾過して塩化カリウムを除去し、(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトン7.8g(0.022モル)を濾液に添加した。得られた混合物を一夜還流した。メタノールを真空下に除去し、残渣を塩化メチレン100mlに溶解し、次いで水100mlで洗浄した。塩化メチレン層を乾燥させ、溶剤を真空下に除去して(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム8.25g(収率97%)を得た。融点51～52℃(エタノール-水から再結晶したのち)。赤外線スペクトルは出発物質のC=O結合が存在しないことを示していた。

【0061】NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 6.7-7.2 (m, 3H), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.75 (t, 2H), 2.3 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.2 (31H, 脂肪族).

##### 2. パラジウムの抽出

クロシン(ケルマック627、ケルマックジー社により製造販売されるクロシン)中の5重量%(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム溶液を調製した。K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>を希塩酸(pH=1)に溶解することにより第2溶液を調製した。パラジウムの濃度は原子吸光分光分析により測定して1028ppmであった。K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>の水溶液を等容量のオキシム含有第1溶液と共に室温で12時間振とうした。2相を分離し、水相をパラジウム含量につき分析した。水相の

パラジウム濃度は0.27ppmにすぎないことが認められた。これは最初の水溶液中に存在していたパラジウムの99.9%以上が抽出されたことを表わす。

#### 【0062】実施例2

1. 2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシムの製造

2-ヒドロキシ-5-ノニルベンゾフェノン25g

(0.077モル)の試料を塩化メチレン100mlに溶解した。この溶液に脱イオン水100ml中の水酸化ナトリウム20g(0.5モル)の溶液を添加し、次いでヨードメタン22g(0.154モル)および臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム2.5g(0.006モル)を添加した。混合物全体を45℃で1.5時間、機械的に激しく攪拌した。反応混合物を放冷し、相を分離した。水相を塩化メチレン50mlで抽出した。有機層を合わせて無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、真空中に濃縮した。残留する油を石油エーテル中に入れ、水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、再び真空中に濃縮して2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノン22g(収率85%)を得た。

#### 【0063】

IR(フィルム): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O);

NMR(CDCI<sub>3</sub>): δ 6.8-7.7 (m, 8H), 3.7 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0.4-1.8 (m, 19H)。

【0064】メタノール50ml(窒素下に0℃)に塩酸ヒドロキシルアミン4.6g(0.067モル)を添加した。次いで水酸化カリウム3.75g(0.067モル)を添加し、混合物を0.5時間攪拌した。得られたスラリーを速やかに濾過し、濾液を反応フラスコに戻した。次いでヒドロキシルアミンのメタノール溶液に2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノン22g(0.065モル)を添加し、得られた混合物を窒素下に12時間還流した。反応混合物を冷却し、真空中に濃縮して油を得た。この油を塩化メチレン75ml中に入れ、等容量の水で洗浄した。次いで有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、揮発性成分を真空中に除去して油(15g、収率65%)を得た。これは2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシムと同定された。IRは1660 cm<sup>-1</sup>におけるC=Oの伸縮振動の消失を示していた。

【0065】NMR(CDCI<sub>3</sub>): δ 6.8-7.7 (m, 8H), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); δ 3.65に一重項も現われ、これは第2の幾何異性体に対応し、異性体の比率は約8.5:1.5である、0.4-1.8 (m, 19H)。

#### 【0066】2. パラジウムの抽出

クロシン(ケルマック627)中の5重量% 2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム溶液を調製した。この溶液を、2価パラジウム930ppmを含有す

る水溶液(pH5)の等容量と共に12時間攪拌した。抽出期間後に水相を分析したところわずか1ppmのパラジウムの存在が示された。これは最初の水相中に存在していたパラジウムの約99.9%が抽出されたことを表わす。

#### 【0067】実施例3

1. 2-イソプロポキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシムの製造

2-イソプロポキシ-5-ノニルベンゾフェノン下記により製造した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100ml中の2-ヒドロキシ-5-ノニルベンゾフェノン25gに水100ml中のNaOH20gを添加し、次いで臭化イソプロピル48gおよび臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム2.5gを添加した。混合物全体を40℃で3日間激しく攪拌した。反応混合物を2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノン(実施例2)に関して記述したように仕上げ処理して黄色の油16g(収率57%)を得た。これは目的生成物と同定された。

#### 【0068】

IR(フィルム): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O);

NMR(CDCI<sub>3</sub>): δ 6.8-7.7 (m, 8H), 4.2 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)), CH-, 0.2-1.5 (m, 25H)。

メタノール150ml(0℃、窒素下)に塩酸ヒドロキシルアミン2.4gを添加した。次いで水酸化ナトリウムを上記溶液に添加し、1時間攪拌し続けた。このスラリーを速やかに濾過してNaClを除去し、濾液を反応フラスコに戻した。上記のケトン12.0gを次いで添加し、混合物を室温で一晩攪拌した。翌日塩酸ヒドロキシルアミン5gを追加し、混合物をさらに12時間還流した。次いで混合物を冷却し、メタノールを真空中に除去し、残渣をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 75mlに溶解した。この塩化メチレン溶液を水75mlで洗浄し、分離し、乾燥させ(MgSO<sub>4</sub>)、揮発性成分を真空中に除去して目的とする2-イソプロポキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム(油)12.6g(収率100%)を得た。IR(フィルム)はC=O結合がすべて消失したことを示していた。

【0069】NMR(CDCI<sub>3</sub>): δ 6.8-7.4 (m, 8H), 4.4 (m, 1H), 0.4-1.8 (m, 25H)。

#### 2. パラジウムの抽出

Pd(II)200ppmを含有する水溶液(pH4)をクロシン中の5(w/v)% 2-イソプロポキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム溶液の等容量と共に室温で10分間攪拌した。次いで2相を分離し、水層をパラジウム含量につき分析した。この分析は水相に110ppmのPd(II)を示し、すなわちパラジウムの45%が抽出剤オキシムにより取込まれたことを示した。

#### 【0070】実施例4

1. 2-n-ペンチキシー-5-ノニルベンゾフェノンオキシム

塩化メチレン100ml中の2-ヒドロキシ-5-ノニルベンゾフェノン1.5gの溶液を水100ml中のNaOH 9.25gの溶液と混合した。この混合物に臭化n-ペンチル6.9gおよび臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム1.48gを添加した。次いで混合物全体を40℃で一夜激しく攪拌した。室温に冷却したのち相を分離し、水相をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 50mlで抽出した。塩化メチレン層を合わせて濃縮し、油を得た。これを石油エーテル100ml中に入れ、水100mlで洗浄した。最後に有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、揮発性成分を真空下に除去して2-n-ペンチキシー-5-ノニルベンゾフェノン1.5g (収率82%)を得た。

[0071] NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.8-7.4 (m, 8H), 3.8 (t, 2H), 0.2-1.7 (m, 28H)。

上記ケトンを実施例2および3に記載したと同様にメタノール125ml中の水酸化カリウム1.7gで中和した塩酸ヒドロキシルアミン2.1gを用いてオキシム化した。上記のメタノール性ヒドロキシルアミン溶液を上記のケトン6gと共に一夜還流した。仕上げ処理により油6.0g (収率98%) が得られ、2-ペンチキシー-5-ノニルベンゾフェノンオキシムと同定された。IR (フィルム) はC=O結合が全く存在しないこと、および約3300cm<sup>-1</sup>にOHの伸縮振動が存在することを示した。

[0072] NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.8-7.3 (m, 8H), 3.8 (t, 2H), 0.8-1.6 (m, 28H)。

[0073] 2. バラジウムの抽出

上記オキシム0.5gをクロシン (ケルマック627) 10mlに溶解した。これを、Pd (II) 334ppmを含有する水溶液 (pH4) 10mlと共に10分間攪拌した。10分間の抽出ののち相を分離し、水相をバラジウム含量につき分析した。その結果は水相に38ppmのバラジウムを示し、すなわち抽出剤オキシムにより89%のバラジウムが取込まれたことを示した。

[0074] 実施例5

1. 2-メトキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム

塩化メチレン125ml中のp-ノニルフェノール35gの溶液を水125ml中のKOH 44.5gと混合した。この混合物にインドメタン45gおよび臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム5.0gを添加した。混合物を40℃で1時間激しく攪拌した。室温に冷却したのち相を分離し、水相を塩化メチレン50mlで抽出した。塩化メチレン層を合わせて濃縮し、油を得た。これを石油エーテル200ml中に入れ、濾過して残存する相移行触媒を除去した。最後に石油エーテルを真空下に除去

してp-ノニルアニソール31.1g (84g)を得た。

[0075] NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.6-7.3 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 0.5-1.8 (m, 19H)。

上記アニソール (31g) および氷酢酸 (15g) の混合物を70℃に5時間加熱し、その間に定常流のBF<sub>3</sub>を添加した。反応混合物を冷却したのち塩化メチレン200mlに溶解し、水200mlで洗浄した。有機層を乾燥させ (MgSO<sub>4</sub>)、溶剤を真空下に除去して赤色の油32.5gを得た。これはp-ノニル-2-メトキシ-5-ノニルアセトフェノン (主生成物) および2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンの混合物と同定された。メトキシケトンへの十分な転化を保証するために、生成物の混合物を上記の相移行反応により再アルキル化した。反応混合物を仕上げ処理して2-メトキシ-5-ノニルアセトフェノン31.5g (88%)を得た。

[0076] NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.95 (d, 1H), 6.9 (見掛け上 d, 2H), 3.8 (s, 3H), 2.5 (s, 3H), 0.5-1.8 (m, 19H); IR (薄膜) 1675cm<sup>-1</sup> (C=O)。

メタノール250ml中の水酸化カリウム8.1gで中和した塩酸ヒドロキシルアミン10gを用いて、上記メトキシケトンを実施例2、3および4の記載と同様にオキシム化した。上記メタノール性ヒドロキシルアミン溶液を上記ケトン31.5gと共に一夜攪拌した。仕上げ処理により油28.5gが得られ、2-メトキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシムと同定された。

[0077] NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 9.5 (b, 1H), 7.55 (d, 1H), 6.86 (見掛け上 d, 2H), 3.8 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 0.5-1.9 (m, 19H)。

IR (薄膜) によりC=O結合が全く存在しないことが示された。

[0078] 2. バラジウムの抽出

クロシン95g中の上記オキシム5gの溶液を調製した。この溶液10mlを、Pb (II) 1900ppmを含有する水溶液 (pH3) 10mlと接触させた。12時間の抽出ののち相を分離し、水相をバラジウム含量につき分析した。結果は水相に4.7ppmのバラジウムを示し、すなわち抽出剤オキシムにより99.7%のバラジウムが取込まれたことを示した。

[0079] 実施例6

1. (2-メトキシ-5-メチル) フェニルノニルケトンオキシムの製造

デカン酸 (43g) およびp-クレゾール (54g) を合わせて80~90℃に4~5時間加熱し、その間BF<sub>3</sub>を徐々に溶液に吹込んだ。溶液を冷却し、氷水に注入した。油をベンゼンで抽出し、ベンゼン溶液を蒸留して

ベンゼンおよび未反応p-クレゾールを除去した。蒸留釜残を炭酸カリウム水溶液で洗浄し、粗製の(2-ヒドロキシ-5-メチル)フェニルノニルケトンを得た。

【0080】NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.6 (s, 1 H, OH)、6.8-7.4 (3H, 芳香族)、2.95 (t, 2H)、2.35 (s, 3H)、0.8-1.9 (m, 17H) ;

IR (フィルム) : 1640 cm<sup>-1</sup>.

塩化メチレン100ml中の上記ケトン(17.5g)の溶液を水100ml中のNaOH4.0gの溶液と混合した。この混合物にヨードメタン9.9gおよび臭化ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウム1.2gを添加した。混合物全体を室温で一晩激しく攪拌した。12時間後にさらに23gのヨードメタンを添加し、反応混合物を攪拌し続けながらさらに4時間40℃に加熱した。室温に冷却したのち相を分離し、水相を塩化メチレン75mlで抽出した。塩化メチレン層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶剤を真空中に除去して(2-メトキシ-5-メチル)フェニルノニルケトン13.6g(74%)を得た。

【0081】NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.7-7.5 (m, 3H)、3.8 (s, 3H)、2.9 (t, 2H)、2.25 (s, 3H)、0.5-1.9 (m, 19H) .

IR (薄膜) : 1670 cm<sup>-1</sup> (カルボニル) .

上記ケトンを先に実施例2および3に記載したように、メタノール50ml中の水酸化ナトリウム2.0gで中和した塩酸ヒドロキシルアミン3.5gを用いてオキシム化した。このメタノール性ヒドロキシルアミン溶液を上記ケトン13.0gと共に一夜攪拌した。仕上げ処理により黄色の油13.9gが得られ、これを真空蒸留し\*

\*て、(2-メトキシ-5-メチル)フェニルノニルケトオキシムと同一化合物8.7gを得た(沸点154~185℃/1mmHg) .

【0082】NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ 6.8、7.2 (m, 3H)、3.8 (s, 3H)、2.7 (t, 2H)、2.2 (s, 3H)、0.5、1.8 (m, 17H) .

## 2. バラジウムの抽出

クロシン45g中の上記オキシム2.5gの溶液を調製した。この溶液10mlを、Pd(II)371ppmを含有する水溶液(pH=1)10mlと接触させた。12時間の抽出のち相を分離し、水相をバラジウム含量につき分析した。結果は水相中に0.6ppmのバラジウムを示し、すなわち抽出剤オキシムにより99.8%のバラジウムが取込まれたことを示した。

## 【0083】実施例7

Pd(II)、Fe(III)、Ni(II)、Cu(II)、Mn(II)およびCo(II)を含有する水溶液を調製した。原子吸光分光分析により測定した濃度を表1に挙げた初期濃度として示す。この金属水溶液をクロシン(ケルマック627、ケルマックジー社により市販されるクロシン)中の5重量%(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム等容量と共に室温で1時間攪拌した。相を分離したのち水溶液を再び分析し、結果を表1に最終濃度として示す(3回の測定の平均)。この結果はこの抽出剤オキシムがバラジウムの抽出に関して卑金属よりも高い特異性をもつことを明らかに証明する。

## 【0084】

【表1】

金 属	〔初 期〕 ppm	〔最 終〕 ppm
Pd <sup>2+</sup>	100	0.8
Fe <sup>3+</sup>	1910	1925
Ni <sup>2+</sup>	1895	1855
Cu <sup>2+</sup>	1970	1988
Mn <sup>2+</sup>	1910	1855
Co <sup>3+</sup>	1870	1850

## 実施例8

クロシン(ケルマック627、ケルマックジー社により市販されるクロシン)中の5重量%(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシム溶液を調製した。K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>を希塩酸(pH=1)に溶解することにより第2液を調製した。バラジウムの濃度は原子吸光分光分析により測定して1028ppmであった。K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>の水溶液を等容量のオキシム含有第

1液と共に室温で12時間振とうした。2相を分離し、水相をバラジウム含量につき分析した。水相のバラジウム濃度は0.27ppmにすぎないことが認められた。これは最初の水溶液中に存在していたバラジウムの99.9%以上が抽出されたことを示す。この実施例はこの抽出剤オキシムがpH1の水溶液からバラジウム有価物を、水中の残留バラジウム濃度1ppm以下になる点まで除去しうることを証明している。

## 【0085】実施例9

(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシムを用いた各種金属単独の抽出も実施例8に記載したと同様な条件下で試験した。結果を表2に示す。これらの実験において水相は1種の金属のみを含有していた。これらの結果もパラジウムは容易に抽出され、これに対し他の金属はわずかしき抽出されないか、または全く抽出されないことを示す。注目に値するのは銅が抽\*

金 属	〔初 期〕 ppm	〔最 終〕 ppm
P d <sup>2+</sup>	960	9
P t <sup>2+</sup> (pH 3)	966	970
R h <sup>3+</sup>	1190	1135
C u <sup>2+</sup>	1010	1000
M n <sup>2+</sup>	1000	1020
F e <sup>3+</sup>	1000	950
A l <sup>3+</sup> (pH 3)	985	960
P b <sup>2+</sup>	1031	1046

## 実施例10

ケロシン (ケルマック627) 中の5重量% 2-メトキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム溶液を調製した。この溶液を、2価パラジウム930 ppmを含有する水溶液 (pH 5) の等容量と共に12時間攪拌した。抽出期間後に水相を分析したところわずか1 ppmのパラジウムが存在することが示された。これは最初の水相に存在していたパラジウムの約99.9%が抽出されたことを表わす。この実施例は他の好ましい抽出剤オキシムの使用につき証明し、またパラジウム有価物の抽出がpH 5で有効であることも証明する。

## 【0087】実施例11

Pd (II) 200 ppmを含有する水溶液 (pH 4) をケロシン中の5 (w/v) % 2-イソプロポキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム溶液の等容量と共に室温で10分間攪拌した。2相を分離し、水相をパラジウム含量につき分析した。この分析は水相中に110 ppmのPd (II) を示し、すなわち45%のパラジウムが抽出剤オキシムにより10分間で取込まれたことを示した。この実施例は他の許容できる抽出剤オキシムをpH 4で使用できることにつき証明する。

## 【0088】実施例12

2-ペントキシ-5-ノニルベンゾフェノンオキシム 0.5 gをケロシン10 mlに溶解した。これを室温で、Pd (II) 334 ppmを含有する水溶液 (pH 4) と共に10分間攪拌した。抽出期間後に相を分離し、水相をパラジウム含量につき分析した。これは38 ppmのPd (II) が存在すること、すなわち89%

\* 出されないことである。これはo-ヒドロキシフェニルオキシム類を用いると容易に抽出される。同様に注目に値するのは、他の白金族金属である白金およびロジウムが抽出されないことである。水溶液のpHは特に記載しない限り1であった。

【0086】

【表2】

のパラジウムが抽出剤オキシムにより取込まれたことを示した。この実施例におけるパラジウムの取込みは実施例5の場合よりも著しく高く、フェノール性酸素に結合した炭素における分枝 (基R) は酸素に直鎖アルキル基が結合したものよりも好ましくなく、またフェノール性酸素から離れた位置に分枝をもつ基Rよりも好ましくないことを示唆する。

## 【0089】実施例13

ケロシン (フィッシャー社) 中の5重量% 2-メトキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム溶液を調製した。この溶液を、2価パラジウム1900 ppmを含有する水溶液 (pH 3) の等容量と12時間混和した。抽出期間後に水相を分析したところわずか4.7 ppmのパラジウムが存在することが示された。これは最初の相中に存在していたパラジウムの約99.7%が抽出されたことを表わす。この実施例は他の好ましい抽出剤オキシムの使用につき証明する。

## 【0090】実施例14

ケロシン (フィッシャー社) 中の5重量% (2-メトキシ-5-メチル)フェニルノニルケトオキシム溶液を調製した。この溶液を、2価パラジウム371 ppmを含有する水溶液 (pH 1) の等容量と12時間混和した。抽出期間後に水相を分析したところわずか0.6 ppmのパラジウムが存在することが示された。これは最初の溶液中に存在していたパラジウムの約99.8%が抽出されたことを表わす。この実施例は他の好ましい抽出剤オキシムの使用につき証明する。

## 【0091】実施例15



クロシン10mlのo-ヘキサデシルオキシアセトフェノンオキシム0.5gの溶液を65~70℃でPd(II) (濃度450ppm)水溶液(pH4)10mlと共に10分間急速に攪拌した。相を分離したのち水相のPd(II)濃度は150ppmであり、Pd(II)の67%がこの条件下で抽出剤オキシムにより取込まれたことを表わす。上記オキシムは室温(より好ましい)ではクロシンに十分には溶解しなかったため、この実施例では高い温度を用いた。

\*

実験 No.	初期濃度(ppm)	最終濃度(ppm)
1 Pd(II) 1031	Pd(II) < 2	
	Fe(III) 938	Fe(III) 980
2 Pd(II) 969	Pd(II) 2.5	
	Cu(II) 1035	Cu(II) 1025
3 Pd(II) 938	Pd(II) 検出されない	
	Pt(IV) 790	Pt(IV) 755
4 Pd(II) 575	Pd(II) 2.5	
	Ni(II) 514	Ni(II) 531

#### 実施例17

以下の実施例はアンモニア水を用いて、負荷されたオキシムからパラジウムをストリッピングするストリッピング工程(工程4)につき説明する。Pd(II)の溶液(pH1および濃度500ppm)5容量を(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシムのクロシン溶液1容量で抽出した。抽出後に水相はわずか0.6ppmのPd<sup>2+</sup>を含有していた。これは負荷された有機相が2500ppmのパラジウムを含有することを示した。パラジウム負荷された有機相を次いで等容量の5M・NH<sub>4</sub>OHにより70℃で1時間ストリッピングした。アンモニア水相におけるパラジウムの濃度はストリッピング操作後に2300ppmであることが認められた。他の等容量の新しいアンモニア溶液を用いて同一有機相のストリッピングを繰返し、有機相から残り200ppmのパラジウムを取出した。こうして本質的にすべてのパラジウムがアンモニア水を用いる2回の連※

#### \*【0092】実施例16

クロシン中の(2-メトキシ-5-メチル)フェニルペンタデシルケトオキシムを用いて、Pd(II)および他の金属の溶液を用いる直接競合試験を行った。それぞれの場合のpHは1であった。水相中の2種の金属の濃度を抽出の前後に測定した。結果を下記の表3に示す。  
【0093】  
【表3】

※続ストリッピングにより抽出液から取出された。パラジウムに富むアンモニア溶液をHClで酸性化したところ黄色固体が沈殿し、その赤外線スペクトルによりPd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>と同定された。

#### 【0094】比較例

30 クロシン中の5重量%(2-メトキシ-5-ノニル)ペンゾフェノンオキシム-O-メチルエーテル溶液を調製した。この溶液を、Pd(II)294ppmを含有する水溶液(pH3)の等容量と12時間混和した。抽出期間後に水相を分析したところ274ppmのパラジウムが存在することが示された。これは最初の溶液中に存在していたパラジウムのわずか6.8%が抽出されたにすぎないことを表わす。この例はオキシムの酸素原子がアルキル化されたことによりオキシム化合物が効果的にパラジウムを抽出する機能は大幅に低下したことを証明する。

フロントページの続き

(72)発明者 デービッド・スコット・ソリアノ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州14227, チ  
ークトワガ, フレンチ・ロード 869

(72)発明者 ジェフレイ・ハワード・ディミット  
アメリカ合衆国ニューヨーク州14221, ウ  
ィリアムスビル, シェリダン・ヒル・ドラ  
イブ 8667